

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 197 18 177 A 1

51 Int. Cl.⁶:
C 08 J 7/18
C 08 L 67/02
C 08 K 3/02
C 25 D 5/56

(3)

DE 197 18 177 A 1

21 Aktenzeichen: 197 18 177.5
22 Anmeldetag: 29. 4. 97
43 Offenlegungstag: 5. 11. 98

71 Anmelder:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

72 Erfinder:
Horn, Herbert, 52068 Aachen, DE; Pochner, Klaus,
52072 Aachen, DE; Beil, Sebastian, 52070 Aachen,
DE

56 Entgegenhaltungen:
DE 1 95 17 625 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Aufrauhung von Kunststoffen

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufrauhung von Oberflächen und kann vorzugsweise zur haftfesten Metallisierung von Kunststoffen eingesetzt werden. Erfindungsgemäß werden auf die aufzurauhende Oberfläche derart Partikel aufgebracht, daß zwischen Partikeln Zwischenräume verbleiben, daß die aufzurauhende Oberfläche in nicht von Partikeln abgedeckten Bereichen mit elektromagnetischer Strahlung beaufschlagt wird, und daß die Oberfläche in den mit elektromagnetischer Strahlung beaufschlagten Bereichen partiell abgetragen wird.

DE 197 18 177 A 1

Beschreibung

Zur haftfesten Metallisierung von Kunststoffen ist meist eine Aufrauung der Oberfläche im Mikrometerbereich nötig. Bei der vorliegenden Erfindung wird dies durch Aufbringen einer dünnen Lage nichttransparenter Partikel gelöst, die den Kunststoff nicht vollständig abdecken und als Belichtungsmaske dienen. Anschließend erfolgt ein Abtrag des Kunststoffes durch Laserstrahlung an den freiliegenden Stellen. Alternativ kann auch eine Belichtung durch ultraviolette Strahlung mit anschließendem Ätzen oder Lösen der belichteten Stellen erfolgen. Mit diesem Verfahren lassen sich Aufrauungen verschiedenster Tiefen und Topographien erzielen.

Technische Anwendungsgebiete

Bei der Metallisierung von Kunststoffen wird die Oberfläche des Werkstückes meist aufgerauht, um durch Verklammerung der aufgetragenen Metallschicht in den Vertiefungen des Kunststoffes eine ausreichende Haftung zu erzielen. Wichtigstes Beispiel ist das Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS). Hierbei handelt es sich um ein Zweiphasenpolymer, bei dem eine Komponente selektiv in einem warmen Chromschwefelsäurebad entfernt werden kann. Neben dem naßchemischen Ätzen kann auch Niederdruck-Plasmaätzen oder abtragende Laserbehandlung eingesetzt werden, wobei ebenfalls einzelne Komponenten eines Zweiphasenpolymers entfernt werden. Daneben ist bekannt, durch die Modenstruktur eines Lasers oder durch Interferenz, sowie durch thermische Relaxation Strukturen im erforderlichen Größenbereich zu erzeugen.

Nachteile des Standes der Technik

Gemeinsam ist allen bekannten Verfahren zur Aufrauung von Kunststoffen das Ausnutzen einer bereits vorhandenen Inhomogenität im Werkstoff. Dies kann, wie im Falle des ABS, die chemische Zusammensetzung sein oder das Vorhandensein von kristallinen und amorphen Phasen. Auch Füllstoffe oder Eigenspannungen können ausgenutzt werden. Diese Inhomogenitäten sind unterschiedlich stabil gegen chemische oder sonstige Angriffe und führen daher zu der gewünschten Aufrauung. Auf homogenen Werkstoffen läßt sich dagegen die erwünschte Strukturierung nicht erzielen. Als weiterer Nachteil müssen für die chemischen Ätzprozesse häufig sehr aggressive, gefährliche und umweltbelastende Stoffe eingesetzt werden.

Erreichte Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik

Diese Erfindung ermöglicht die Aufrauung von Oberflächen homogener Werkstoffe im Mikrometerbereich. Dabei sind die Parameter der erzielten Aufrauung einstellbar und nicht durch den Werkstoff vorgegeben. Der Einsatz von umweltbelastender und aggressiver Chemie kann vermieden oder minimiert werden. Daneben läßt sich die erforderliche Vorbehandlung bei Atmosphärendruck an Luft, aber auch unter Flüssigkeiten ausführen. Durch selektive Belichtung kann der Kunststoff außerdem nur an bestimmten Stellen aufgerauht werden.

Grundzüge des Lösungsweges

Im Sinne dieser Erfindung wird auf die zu behandelnde Oberfläche eine dünne Lage vorzugsweise nichttransparenter Partikel aufgebracht. Bei geeigneter Partikelgröße und Partikelzahl bilden die Partikel und Partikelzwischenräume

eine unregelmäßig geformte, feingliedrige Struktur die als Maske für einfallende Strahlung dienen kann. Die Maske bedeckt die Oberfläche im Mikrometerbereich unregelmäßig und unvollständig. Bei den Partikeln kann es sich um Metallpartikel, mineralische oder keramische Teilchen oder polymere Partikel handeln. Die Teilchen sind in einer Trägerflüssigkeit suspendiert oder können trocken aufgebracht werden. Über die Art und die Dichte der Partikel auf der Oberfläche ist die Bedeckung der Oberfläche einstellbar. Beim Aufbringen von suspendierten oder trockenen Teilchen können sich Agglomerate bilden, so daß auch der Einsatz von Nanopartikeln als Abdeckung zu einer Aufrauung im Mikrometerbereich führen kann. Durch eine feine Verteilung der Nanopartikel oder poröse Teilchen kann auch eine Aufrauung im sub- μ -Bereich erzielt werden.

Um eine gleichmäßigere Verteilung der Partikel zu erreichen, kann zum Aufbringen der Maske auch ein Ansatz aus mehreren Komponenten verwendet werden, von denen mehr als eine während der Bestrahlung auf der Oberfläche verbleibt. Die Substanzen der aufzubringenden Mischung müssen so gewählt sein, daß eine Komponente für die Wellenlänge der benutzten Strahlung undurchlässig ist, während eine eventuelle zweite Komponente für die benutzte Wellenlänge transparent sein muß.

Daneben kann auch eine Substanz in Lösung eingesetzt werden, die auf die Oberfläche aufgebracht wird. Nach Verdunsten des Lösungsmittels bilden sich feine Kristalle, die ebenfalls als Maske wirken können. In der Trägerlösung können weitere Substanzen gelöst sein, die beim Verdunsten ebenfalls auskristallisieren und so für eine gleichmäßige Verteilung der Kristalle sorgen.

Weiterhin können sowohl einer Lösung als auch einer Suspension Netzmittel zugegeben werden um eine gleichmäßige Benetzung der Oberfläche sicherzustellen.

Bei der Bearbeitung einer Oberfläche, insbesondere einer Polymeroberfläche, mit Laserstrahlung existiert eine Mindestenergie pro Puls und Flächenelement, oberhalb derer ein Materialabtrag erfolgt. Bei der Bestrahlung der maskierten Oberfläche mit vorzugsweise gepulster Laserstrahlung werden die nicht oder transparent abgedeckten Teile des Polymeren abgetragen, während die abgedeckten Stellen stehen bleiben. Durch schrägen Einfall der Laserstrahlung auf die Oberfläche können Hinterschneidungen erzielt werden. Bei Verwendung von Partikeln, die durch den verwendeten Laser beschädigt werden, ist ein Abtrag der Maske während der Strukturierung der Oberfläche erreichbar.

Eine weitere Möglichkeit ist eine Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge, die den zu strukturierenden Werkstoff in seinen inneren Eigenschaften verändert. Dies kann beispielsweise durch gepulste Laserbestrahlung mit einer Pulsenergie unterhalb der Abtragsschwelle durchgeführt werden, die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften (Umschmelzen, Tempern, innere Spannungen) oder chemische Veränderungen hervorruft. Erstere sind wirtschaftlicher durch Infrarotstrahlung auszulösen, letztere entstehen insbesondere durch Strahlung aus dem ultravioletten Spektralbereich (UV).

Als Quelle von UV-Strahlung eignen sich neben gepulsten Lasern auch cw-betriebene Strahlungsquellen (Laser oder Lampen), da zum Auslösen photochemischer Reaktionen weniger der Spitzenstrahlungsfluß als vielmehr die Wellenlänge und Dosis von Bedeutung sind. Infrarotstrahlung wird nach Stand der Technik durch kontinuierlich emittierende Gas- oder Festkörperlaser, IR-Lampen oder, besonders vorteilhaft, durch Laserdioden erzeugt.

Nach der Belichtung reagieren die belichteten Stellen empfindlicher auf chemische Angriffe, wie Säuren, Laugen oder Lösungsmittel und können abgetragen werden. Auch

hierbei ist es denkbar, daß die aufgetragenen Substanzen während der Belichtung zersetzt werden. Bei Bestrahlung mit diffuser oder divergenter Strahlung können auch hier Teile des Kunststoffes unterhalb der Maskierung belichtet und so Hinterschneidungen erzeugt werden. Daneben können die aufgetragenen Substanzen während der Bestrahlung mit der Kunststoffoberfläche reagieren, was zu einer erwünschten Ätzwirkung führen kann.

Durch schreibende Laserbehandlung oder Belichtung mit einer zusätzlichen Maske kann die Aufräuhung ortsselektiv erfolgen, etwa um später Leiterbahnen oder ähnliche Strukturen auf die Kunststoffoberfläche aufzubringen.

Ausführungsbeispiele

Versuche zur Aufräuhung der Oberfläche mittels einer Partikelmaske wurden mit Proben aus dem Einphasenpolymer Polybutylenterephthalat (PBT) durchgeführt. Die Proben wurden in eine Suspension von Borphpulver in Polyvinylalkohol eingetaucht und schräg herausgezogen, wodurch sich eine homogene Partikelbelegung ergibt. Die Borphartikel sind weitgehend kugelförmig mit einem Durchmesser von typischerweise 2–10 µm. Entsprechend groß sind die durch Borphartikel abgedeckten Bereiche. Der Anteil der freibleibenden Fläche ist über die Konzentration der Partikel einstellbar.

Alternativ kann anstelle von Borphpulver auch Glimmer verwendet werden. Die Glimmerplättchen sind typischerweise 10–20 µm groß und unregelmäßig geformt. Die Glimmerplättchen legten sich überwiegend flach auf die Oberfläche und es ergaben sich zusammenhängende abgedeckte Bereiche von mehreren 10 µm Größe.

Anschließend erfolgte abtragende Laserbearbeitung mit einem KrF-Excimer-Laser mit 248 nm Wellenlänge und einer Pulsenergie von typisch 200 mJ/cm². Nach 120 Pulsen bei senkrechtem Einfall der Laserstrahlung wurde in den nicht abgetragenen Bereichen der Kunststoff bis auf eine Tiefe von 10–20 µm abgetragen worden, während in den abgedeckten Bereichen kein Abtrag erfolgte. Nach dem Laserabtrag wurden die Partikel auf der Oberfläche durch Spülen entfernt.

Als Lösung für eine Kristallmaske wurde 80 ml Ethanol und 20 ml Natronlauge 5 molar gemischt. Zur Verbesserung der Benetzung wurden einige Tropfen handelsüblicher Tensidlösung zugegeben. Als abdeckende Komponente wurden 6 g Benzoesäure zugegeben. Die Natronlauge dient der homogenen Verteilung der Benzoesäurekristalle. Die Lösung wurde mit einem Tuch dünn auf die Kunststoffoberfläche aufgetragen und trocknete sehr schnell.

Zur Bestrahlung wurden Excimer-Lampen des Herstellers Heraeus Noblelight verwendet. In ca. 300 mm langen Quarzkolben werden mit einer Gasentladung Excimer erzeugt, die bei ihrem Zerfall intensive, monochromatische Ultraviolettstrahlung emittieren. Die Lampen erlauben die diffuse Bestrahlung einer Fläche von ca. 300×80 mm, die Strahlungsleistung beträgt nach Angaben des Herstellers 40 mW/cm² in 30 mm Entfernung von den Kolben.

Die Probe wurde mit UV-Licht der Wellenlänge 222 nm 5 Minuten lang belichtet. Die Bestrahlung erfolgte an Luft mit 10 cm Abstand zur Lampe. Anschließend wurde die Probe 2 Minuten in 70° warmer, 5 molarer NaOH geätzt, wobei sich die nicht von den Benzoesäurekristallen abgedeckten Bereiche auflösen. Die Maske wurde dabei ebenfalls abgelöst.

Bei Belichtung mit einer Excimer-Lampe mit 308 nm Wellenlänge mit einer ähnlichen Benzoesäurelösung wurden dagegen die von den Kristallen abgedeckten Bereiche geätzt, während die von der Natronlauge bedeckten Stellen

stehenbleiben.

Beschreibung der Abbildungen

Fig. 1a gibt den Stand der Technik am Beispiel Acrylnitril-Butadien-Styrol-wieder. (1) ist die Styrol-Acrylnitrilkomponente des Zweiphasenpolymers. (2) die Butadienkomponente. (3) sind die Kavernen, die sich durch Ätzen der Butadienkomponente bilden.

Fig. 1b verdeutlicht das Ergebnis beim Ätzen eines homogenen Polymers (4) nach Stand der Technik. Die geätzte Fläche (5) bleibt glatt.

Fig. 2a verdeutlicht das erfindungsgemäße Verfahren. Das homogene Polymer ist mit einer Schicht Partikel (6) bedeckt.

Fig. 2b zeigt die Oberfläche des homogenen Polymers nach Belichtung und Abtrag. Die abgedeckten Stellen (8) bleiben stehen, während die nicht bedeckten Bereiche (7) abgetragen wurden.

Fig. 3a zeigt die Bedeckung eines homogenen Polymers mit einer Maske aus lichtundurchlässigen Kristallen (9). Zwischen den Kristallen befinden sich eine weitere, transparente Substanz (10).

Fig. 3b zeigt die Oberfläche des homogenen Polymers nach Belichtung und Abtrag. Die abgedeckten Stellen (8) bleiben stehen, während die transparent abgedeckten Bereiche (7) abgetragen wurden.

Fig. 4a verdeutlicht die Belichtung mit schräg oder diffus einfallendem Licht (11).

Fig. 4b zeigt die Hinterschneidungen (12), die durch Belichtung mit schräg oder diffus einfallendem Licht entstehen

Bezugszeichenliste

- 1 Styrol-Acrylnitrilkomponente von ABS
- 2 Butadienkomponente von ABS
- 3 Löcher durch Ätzen der Butadienkomponente
- 4 homogenes Polymer
- 5 geätzte Oberfläche des homogenen Polymers
- 6 lichtundurchlässige Partikel
- 7 abgetragene Bereiche
- 8 nicht abgetragene Bereiche
- 9 lichtundurchlässige Kristalle
- 10 transparente Schicht
- 11 schräg einfallende Belichtung
- 12 Hinterschneidungen durch schräg einfallende Belichtung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufräuhung von Kunststoffoberflächen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oberfläche mit einer Schicht aus einzelnen Partikeln unvollständig bedeckt und anschließend belichtet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel für Licht oder Strahlung undurchlässig sind.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Aufbringen der Maske die nicht abgedeckten Teile der Oberfläche derart bestrahlt werden, daß eine Veränderung des Werkstoffes erfolgt und die veränderten Teile anschließend geätzt werden können.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß die strukturbildende Strahlung Ultraviolettstrahlung ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Metall-, Mineral- oder keramische Partikel auf die Oberfläche aufgebracht wer-

den.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel trocken auf die Oberfläche aufgebracht werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel in einer Suspension auf die Oberfläche aufgebracht werden. 5

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 14, dadurch gekennzeichnet, daß eine Substanz in Lösung auf die Oberfläche gebracht wird, und sich durch Verdampfen des Lösungsmittels Kristalle auf der Oberfläche abscheiden. 10

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Lösung eine zweite oder weitere Substanzen aufgebracht werden, die andere Transmissionseigenschaften als die erste aufweisen. 15

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Aufbringen der Maske die nicht abgedeckten Teile der Oberfläche durch Laserstrahlung abgetragen werden. 20

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Laserstrahlung schräg einfällt und dadurch Hinterschneidungen entstehen.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, daß die Strahlung diffus einfällt und dadurch Hinterschneidungen beim Ätzen entstehen. 25

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-11, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufrauung durch schreibende Laserbehandlung oder selektive Belichtung nur in einzelnen Bereichen des Werkstücks erfolgt. 30

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aufgebrachte Partikel das Licht durch Brechung ablenken oder fokussieren. 35

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

35

40

45

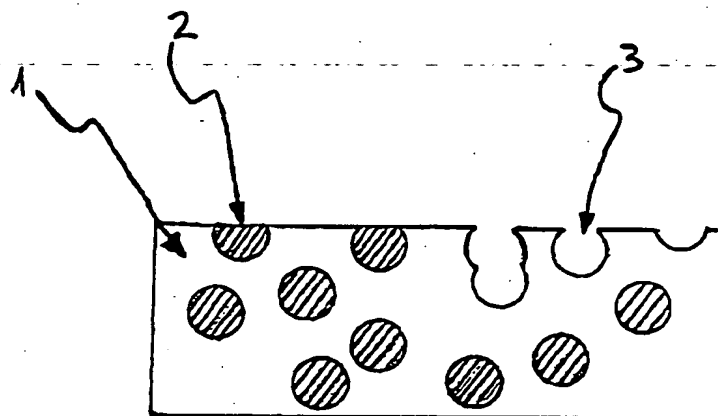
50

55

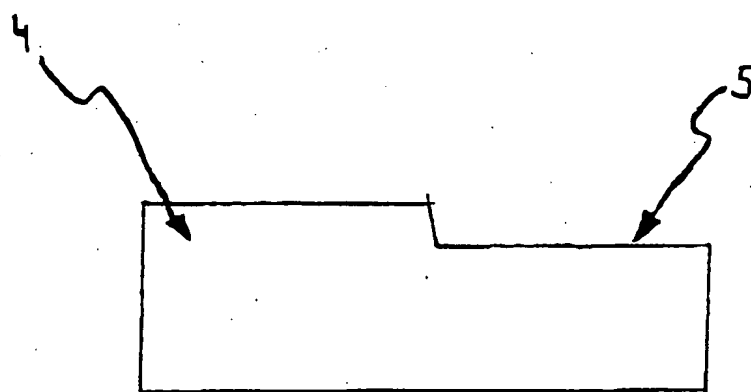
60

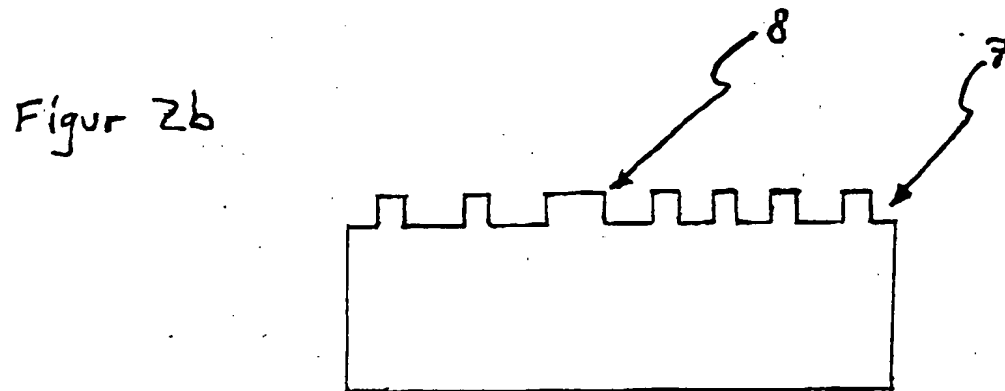
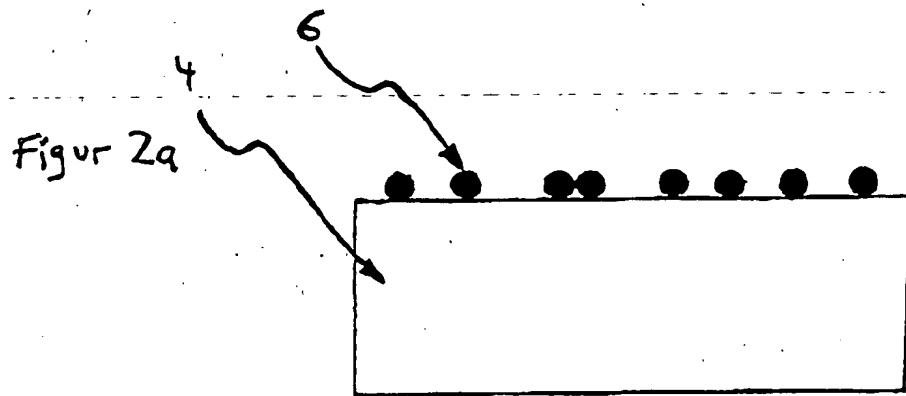
65

Figur 1a

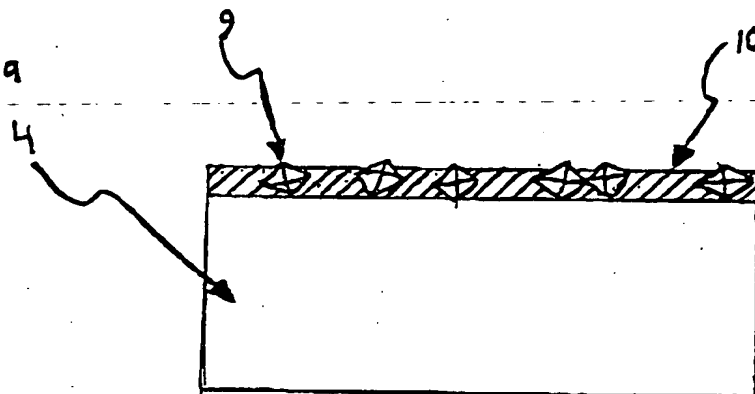


Figur 1b





Figur 3a



Figur 3b

